

T 51/29/1

1/29/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

013949596 **Image available**

WPI Acc No: 2001-433810/200147

XRAM Acc No: C01-131312

Thermally curable, aqueous composition, useful as a binding agent for fibrous or particulate materials comprises carboxyl group containing copolymer, a higher functional beta-hydroxyalkylamine and optionally a surfactant

Patent Assignee: BASF AG (BADI)

Inventor: DREHER S; RECK B; SEUFERT M

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE19949591	A1	20010419	99DE-1049591	A	19991014	200147 B

Priority Applications (No Type Date): 99DE-1049591 A 19991014

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE19949591	A1	13	C08L-033/02	

Abstract (Basic): DE 19949591 A1

NOVELTY - A thermally curable, aqueous composition comprises at least a carboxyl group containing copolymer, a higher functional beta-hydroxyalkylamine and optionally a surfactant.

DETAILED DESCRIPTION - A thermally curable, aqueous composition (I) comprises:

(A) at least a carboxyl group containing copolymer prepared from 50-99.5 wt.% of an ethylenically unsaturated mono- and/or dicarboxylic acid, 0.5-50 wt.% of an ethylenically unsaturated compound, preferably an ethylenically unsaturated monocarboxylic acid ester or half esters or diesters of ethylenically unsaturated dicarboxylic acids with at least a hydroxyl group containing amine and up to 20 wt.% of other monomers;

(B) at least a higher functional beta-hydroxyalkylamine; and

(C) optionally a surfactant.

INDEPENDENT CLAIMS are included for the following: (i) the carboxyl group containing copolymer;

(ii) a process for the production of the composition (I) by reaction of an ethylenically unsaturated mono- and/or dicarboxylic acid or corresponding derivative with a hydroxyl group containing amine and reaction of the resulting ester product with an ethylenically unsaturated mono- and/or dicarboxylic acid and/or their anhydrides and optionally other monomers to form a carboxyl group containing copolymer with reaction of the copolymer with a higher function beta-hydroxylalkylamine and optionally a surfactant and other additives; and

(iii) a bonded substrate prepared by treatment with the composition (I) followed by curing.

USE - The composition (I) is useful as a binding agent for substrates, preferably molded articles of fibrous or particulate materials, preferably wood chips, wood fibers, textile fibers, glass fibers, mineral fibers, natural fibers, cork and sand. (claimed)

ADVANTAGE - The composition (I) is phenol and formaldehyde free and has improved wetting properties.

pp; 13 DwgNo 0/0

See
US equivalent

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Composition: The copolymer contains an ethylenically unsaturated mono- and/or dicarboxylic acid containing a 3-10 C monocarboxylic acid or 4-8C dicarboxylic acid, preferably acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, fumaric acid, maleic acid, 2-methylmaleic acid or itaconic acid, preferably acrylic acid or a mixture of acrylic acid and maleic acid or anhydride in a molar ratio of 95:5-40:60, preferably 90:10-50:50. The hydroxyl group containing amine and surfactant are of formula (1).

Rc=6-22C alkyl, alkenyl or aryl-6-22C-alkyl or aryl, whereby the alkenyl group has 1-3 non-neighboring double bonds;

Ra=hydroxy-1-6C-alkyl or $-(CH_2CH_2O)_xCH_2CH(CH_3)O)_y-H$;

x, y=0-100;

Rb=H, 1-22C alkyl, hydroxy-1-6C alkyl, 6-22C alkenyl, aryl-6-22C-alkyl, aryl-6-22C-alkenyl or 5-8C cycloalkyl, whereby the alkenyl group has 1-3 non-neighboring double bonds or $-(CH_2CH_2O)_v(CH_2CH(CH_3)O)_w-H$;

v, w=0-100;

x+y is greater than 0.

Additional monomers comprise ethylene, propylene, n-butene, iso-butene and/or di-iso-butene, styrene and/or (meth)acrylic acid esters. The wt. ratio of copolymer to higher functional beta-hydroxyalkylamine is 1:1-1:0.01, preferably 1:1-1:0.1. The beta-hydroxyalkylamine has at least 2 hydroxyl groups is preferably a water soluble aliphatic compound having at least 2 functional amine groups of formula (2) or (3) and is preferably of formula (4).

R=hydroxyalkyl;

R1=alkyl;

A=2-18C alkylene, optionally substituted by alkyl, hydroxyalkyl, cycloalkyl, OH or NR₆R₇ and optionally containing O linkages and/or NR₅ groups ;or is of formula (5);

R₆, R₇=H, hydroxyalkyl or $(CH_2)_nNR_6R_7$;

n=2-5;

o, q, s=0-6;

p, r=1 or 2;

t=0-2;

R1-R4=H, hydroxyalkyl, alkyl or cycloalkyl.

The composition (I) contains an amine or amide cross-linking agent having at least 2 hydroxyl groups. (I) contains a reaction accelerator, preferably a phosphorous containing compound, preferably hypophosphoric acid and its alkali and alkaline earth metal salts. The composition (I) has a surface tension of no greater than 55 mN/m. The substrate is in the form of a molded article.

Title Terms: THERMAL; CURE; AQUEOUS; COMPOSITION; USEFUL; BIND; AGENT; FIBRE; PARTICLE; MATERIAL; COMPRISE; CARBOXYL; GROUP; CONTAIN; COPOLYMER; HIGH; FUNCTION; BETA; OPTION; SURFACTANT

Derwent Class: A18; A25; A81; A82; E19; F06; F09; G02; L01; M22

International Patent Class (Main): C08L-033/02

International Patent Class (Additional): C08F-220/04; C08F-222/02

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A10-E07; A12-A05B; E10-B03; E10-B04A2; E10-B04E; F05-A07; G03-B02D; L01-F03; M22-A03

Chemical Fragment Codes (M3):

```
*01* G010 G019 G020 G021 G029 G030 G040 G050 G100 G111 G221 G299 G553
      G563 H1 H100 H102 H103 H141 H161 H181 H401 H402 H481 H482 H581 H582
      H583 H584 H713 H716 H721 H722 L640 L699 M123 M125 M143 M210 M211
      M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231
      M232 M233 M273 M280 M281 M282 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320
      M321 M322 M323 M331 M332 M333 M340 M342 M373 M383 M391 M392 M393
      M414 M415 M416 M510 M520 M530 M531 M532 M540 M541 M620 M781 M904
```



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 199 49 591 A 1

⑥1 Int. Cl.⁷:
C 08 L 33/02
C 08 F 222/02
C 08 F 220/04

②1 Aktenzeichen: 199 49 591.2
②2 Anmeldetag: 14. 10. 1999
④3 Offenlegungstag: 19. 4. 2001

DE 199 49 591 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE
⑦4 Vertreter:
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

⑦2 Erfinder:
Seufert, Michael, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE;
Reck, Bernd, Dr., 67269 Grünstadt, DE; Dreher,
Stefan, Dr., 67433 Neustadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Thermisch härtbare, wässrige Zusammensetzung
⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft eine thermisch härtbare, wässrige Zusammensetzung, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

DE 199 49 591 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft thermisch härtbare, wässrige Zusammensetzungen, ihre Herstellung und ihre Verwendung als Bindemittel für Formkörper.

- 5 Thermisch aushärtbare Bindemittel sind in ihrer Anwendung weit verbreitet und stellen umsatzträchtige Verkaufsprodukte dar. Zu ihnen zählen hauptsächlich auf Phenol und Formaldehyd basierende Leim- und Tränklarze. Diese haben jedoch den Nachteil, dass sich bei ihrer Verarbeitung nicht unerhebliche Mengen an Phenol, Formaldehyd und niedermolekularen Kondensationsprodukten davon verflüchtigen. Die Zurückhaltung dieser umweltschädlichen Stoffe ist mit großem Aufwand verbunden. Außerdem kann es zur Freisetzung von Formaldehyd aus den Phenol-Formaldehyd-Harzen enthaltenden Produkten kommen, was insbesondere bei einer Verwendung in geschlossenen Räumen nachteilig ist.
- 10 Alternative Entwicklungen gehen in den Bereich von Polycarbonsäuren, die thermisch mit höherfunktionellen, hydroxylgruppenhaltigen Vernetzern durch Veresterungsreaktionen gehärtet werden.
- Aus der US 4 076 917 sind Bindemittel bekannt, welche carbonsäure- oder anhydridhaltige Polymerisate und β -Hydroxyalkylamide als Vernetzer enthalten. Das molare Verhältnis von Carboxylgruppen zu Hydroxylgruppen beträgt bevorzugt 1 : 1. Nachteilig ist die relativ aufwendige Herstellung der β -Hydroxyalkylamide. Ein entsprechendes Bindemittel ist aus US-A 5 340 868 bekannt.
- 15 Aus der EP-A-445 578 sind Platten aus feinteiligen Materialien bekannt, in denen Mischungen aus hochmolekularen Polycarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen, Alkanolaminen oder mehrwertigen Aminen als Bindemittel fungieren.
- Aus EP-A-583 086 sind formaldehydfreie, wässrige Bindemittel zur Herstellung von Faservliesen, insbesondere Glasfaservliesen, bekannt. Diese Bindemittel benötigen einen Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleuniger, um ausreichende Festigkeiten der Glasfaservliese zu erreichen. Die Bindemittel enthalten eine Polycarbonsäure mit mindestens zwei Carbonsäuregruppen und gegebenenfalls auch Anhydridgruppen. Das Bindemittel enthält weiterhin ein Polyol, z. B. Glycerin, Bis-[N,N-di(β -hydroxyethyl)adipamid, Pentacrythrit, Diethylenglykol, Ethylenglykol, Glukonsäure, β -D-Lactose, Sucrose, Polyvinylalkohol, Diisopropanolamin, 2-(2-Aminoethylamino)ethanol, Triethanolamin, Tris(hydroxymethylamino)methan oder Diethanolamin. Es wird darauf hingewiesen, dass auf die Anwesenheit eines phosphorhaltigen Reaktionsbeschleunigers nur verzichtet werden kann, wenn ein hochreaktives Polyol eingesetzt wird. Als hochreaktive Polyole werden die β -Hydroxyalkylamide genannt.
- 20 In der EP-A 651 088 werden entsprechende Bindemittel für Substrate aus Cellulosefasern beschrieben. Diese Bindemittel enthalten zwingend einen Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleuniger.
- 30 Aus der DE-A-44 08 688 sind formaldehydfreie Bindemittel für faserförmige Flächengebilde bekannt. Als Bindemittel wird eine Mischung aus einer Polycarbonsäure und aromatischen oder cycloaliphatischen Polyolen eingesetzt. Trotz einer sehr hohen Trocknungstemperatur (230°C) werden mit diesem Bindemittel auf Glasfaservliesen nur geringe Nassreißfestigkeiten erzielt.
- Aus der DE-A-196 06 394 sind formaldehydfreie, wässrige Bindemittel bekannt. Diese enthalten ein durch radikalische Polymerisation erhaltenes Polymerisat, welches zu 5 bis 100 Gew.-% aus einem ethylenisch ungesättigten Säureanhydrid oder einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, deren Carbonsäuregruppen eine Anhydridgruppe bilden können, besteht. Diese Bindemittel enthalten weiterhin ein Alkanolamin mit mindestens zwei Hydroxylgruppen und weniger als 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymerisat und Alkanolamin, eines Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleunigers.
- 35 In der DE-A-196 21 573 sind thermisch härtbare, wässrige Zusammensetzungen beschrieben, die ein Polymerisat auf der Basis ethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren und verschiedene höherfunktionelle β -Hydroxyalkylamine als Vernetzungskomponente enthalten.
- Die DE-A-196 06 393 und die DE-A-196 06 392 offenbaren die Verwendung von formaldehydfreien wässrigen Bindemitteln, wie sie in der DE-A-196 06 394 offenbart sind, als Bindemittel für Fasern, Schnitzel oder Späne zur Herstellung von Formkörpern bzw. als Beschichtungsmittel für Formkörper.
- 40 Die EP-A-118 333 beschreibt die Herstellung von Pfropfpolymerisaten durch Polymerisation von Acrylsäure in Gegenwart von Polyalkylenoxiden, wobei der Anteil der Acrylsäure im Bereich von 3 bis 15%, bezogen auf das Polyalkylenoxid, liegt.
- Die WO-A-92/07883 beschreibt die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren in Gegenwart von aromatischen Sulfonsäuren und unter Umständen von Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen (z. B. Polyalkylenoxiden). Bei der Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindung handelt es sich um Substanzen, die Verwendung im Textilreinigung, wie z. B. als Komplexbildner, Tensid, Entschäumer, Antistatika usw.
- 45 Die EP-A-98 803 beschreibt die Herstellung von wasserlöslichen oder wasserdispersiblen Pfropfpolymerisaten aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyglykoletherketten enthaltenden Tensiden. Die Herstellung der Pfropfpolymerisate erfolgt durch Polymerisation der ungesättigten Monomere in Gegenwart der Tenside. Die Verwendung der so erhaltenen Pfropfpolymerisate erstreckt sich auf Antischaummittel, Antistatika, Builder, Emulgatoren, Foulardierhilfsmittel, Netzmittel, Papierentlüfter, Schlammmentwässerungshilfsmittel, Textilhilfsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Waschmitteln.
- 50 Aus der US 5 143 582 ist die Herstellung hitzebeständiger Fließmaterialien unter Verwendung eines thermisch aushärtenden, hitzebeständigen Bindemittels bekannt, das frei von Formaldehyd ist. Das Bindemittel wird erhalten durch Mischen eines Carbonsäuregruppen, Carbonsäureanhydridgruppen oder Carbonsäuresalzgruppen aufweisenden Polymers und eines β -Hydroxyalkylamid-Vernetzers. Selbsthärtende Polymere werden erhalten durch Copolymerisation der β -Hydroxyalkylamide mit Carboxygruppen enthaltenden Monomeren.
- 55 Die vorstehend aufgeführten Bindemittel sind zwar zum Teil formaldehyd- und phenolfrei, besitzen aber Nachteile insofern, als sie die abzubindenden Substrate nicht optimal benetzen oder nach ihrer Aushärtung nicht ausreichend flexibel sind. Daher verfügen die unter Verwendung der formaldehydfreien Bindemittel des Standes der Technik hergestellten Formteile häufig nicht über mechanische Eigenschaften, wie sie wünschenswert wären.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, thermisch aushärtbare Bindemittel bereitzustellen, die sowohl formaldehyd- als auch phenollfrei sind, im Vergleich zu den bekannten Bindemitteln aber über weitere Vorteile bei der Applikation verfügen. Insbesondere sollen Bindemittel mit verbesserten Benetzungseigenschaften der abzubindenden Substrate bereitgestellt werden.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch die thermisch härtbare, wässrige Zusammensetzung, enthaltend

- mindestens ein Carboxylgruppen enthaltendes Copolymerisat, das aufgebaut ist aus
 - 50 bis 99,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäure,
 - 0,5 bis 50 Gew.-% wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, die ausgewählt ist unter den Estern ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und den Halbestern und Diestern ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren mit einem mindestens eine Hydroxylgruppe aufweisenden Amin,
 - bis zu 20 Gew.-% mindestens eines weiteren Monomers;
- mindestens ein höher funktionelles β -Hydroxyalkylamin, und
- gegebenenfalls mindestens ein Tensid.

Die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingesetzten Carboxylgruppen enthaltenden Copolymerisate enthalten somit 50 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 99 Gew.-%, Struktureinheiten eingebaut, die sich von ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder deren Halbestern mit C₁- bis C₂₂-Alkanolen ableiten. Diese Säuren können in dem Copolymerisat auch teilweise oder vollständig in Form eines Salzes vorliegen. Bevorzugt ist die saure Form.

Bei der Herstellung des Carboxylgruppen enthaltenden Copolymerisats kann man neben den vorgenannten Monomeren auch die Anhydride der ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und die Anhydride der ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren einsetzen.

Besonders bevorzugte Monomere für die Herstellung der Carboxylgruppen enthaltenden Copolymerisate sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid, Itaconsäure, 1,2,3-Tetrahydrophthalsäure und deren Anhydride, sowie die Alkali- und Ammoniumsalze oder Mischungen davon.

Besonders bevorzugt enthält das Copolymerisat Strukturelemente eingebaut, die sich von Acrylsäure oder einem Gemisch aus Acrylsäure und Maleinsäure im Verhältnis von 95 : 5 bis 40 : 60, insbesondere im Verhältnis von 90 : 10 bis 50 : 50, ableiten.

Das in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingesetzte Copolymerisat enthält ferner 0,5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, die ausgewählt ist unter den Estern ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und den Halbestern und Diestern ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren mit mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen Amin, in einpolymerisierter Form.

Als Komponente der Ester geeignete Monocarbonsäure sind die zuvor genannten C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, und Mischungen davon.

Als Komponenten der Halbestern und Diester geeignete Dicarbonsäuren sind die zuvor genannten C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, insbesondere Fumarsäure, Maleinsäure, 2-Methylmaleinsäure, Itaconsäure, und Mischungen davon.

Vorzugsweise ist das Amin mit mindestens einer Hydroxylgruppe ausgewählt unter sekundären und tertiären Aminen, die wenigstens einen C₆- bis C₂₂-Alkyl-, C₆- bis C₂₂-Alkenyl-, Aryl-C₆- bis C₂₂-alkyl- oder Aryl-C₆- bis C₂₂-alkenylrest aufweisen, wobei die Alkenylgruppe 1, 2 oder 3 nicht benachbarte Doppelbindungen aufweisen kann.

Vorzugsweise ist das Amin hydroxyalkyliert und/oder alkoxyliert. Alkoxylierte Amine weisen vorzugsweise einen oder zwei Alkylenoxidreste mit terminalen Hydroxylgruppen auf. Vorzugsweise weisen die Alkylenoxidreste je 1 bis 100, bevorzugt je 1 bis 50, gleiche oder verschiedene Alkylenoxideinheiten, statistisch verteilt oder in Form von Blöcken auf. Bevorzugte Alkylenoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid. Besonders bevorzugt ist Ethylenoxid.

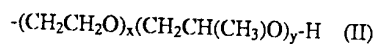
Bevorzugt enthält das Polymerisat eine ungesättigte Verbindung auf Basis einer Aminkomponente, die wenigstens ein Amin der allgemeinen Formel



eingebaut enthält, wobei

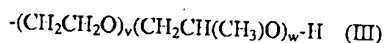
R^c für C₆- bis C₂₂-Alkyl, C₆- bis C₂₂-Alkenyl, Aryl-C₆-C₂₂-alkyl oder Aryl-C₆-C₂₂-alkenyl steht, wobei der Alkenylrest 1, 2 oder 3 nicht benachbarte Doppelbindungen aufweisen kann,

R^a für Hydroxy-C₁-C₆-alkyl oder einen Rest der Formel II



steht, wobei

in der Formel II die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist und x und y unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 100, bevorzugt 0 bis 50, stehen, wobei die Summe aus x und y > 1 ist, R^b für Wasserstoff, C₁- bis C₂₂-Alkyl, Hydroxy-C₁-C₆-alkyl, C₆- bis C₂₂-Alkenyl, Aryl-C₆-C₂₂-alkyl, Aryl-C₆-C₂₂-alkenyl oder C₃- bis C₈-Cycloalkyl steht, wobei der Alkenylrest 1, 2 oder 3 nicht benachbarte Doppelbindungen aufweisen kann, oder R^b für einen Rest der Formel III



steht, wobei

in der Formel III die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist und v und w unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 100, vorzugsweise 0 bis 50, stehen.

Bevorzugt steht R^c für C₈- bis C₂₀-Alkyl oder C₈- bis C₂₀-Alkenyl, wobei der Alkenylrest 1, 2 oder 3 nicht benachbarte Doppelbindungen aufweisen kann. Vorzugsweise steht R^c für den Kohlenwasserstoffrest einer gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten Fettsäure. Bevorzugte Reste R^c sind z. B. n-Octyl, Ethylhexyl, Undecyl, Lauryl, Tridecyl, Myristyl, Pentadecyl, Palmityl, Margarinyl, Stearyl, Palmitoleinyl, Oleyl und Linolyl.

Bevorzugt handelt es sich bei der Aminkomponente um ein alkoxyliertes Fettamin oder ein alkoxyliertes Fettamingemisch. Besonders bevorzugt sind die Ethoxylate. Insbesondere werden Alkoxylate von Aminen auf Basis natürlich vorkommender Fettsäuren eingesetzt, wie z. B. Talgfettamine, die überwiegend gesättigte und ungesättigte C₁₄-, C₁₆- und C₁₈-Alkylamine enthalten oder Kokosamine, die gesättigte, einfach und zweifach ungesättigte C₆-C₂₂-, vorzugsweise C₁₂-C₁₄-Alkylamine enthalten. Zur Alkoxylierung geeignete Amingemische sind z. B. verschiedene Armeen®-Marken der Fa. Akzo oder Noram®-Marken der Fa. Ceca.

Geeignete, kommerziell erhältliche alkoxylierte Amine sind z. B. die Noramox®-Marken der Fa. Ceca, bevorzugt etoxylierte Oleylamine, wie Noramox® 05 (5 EO-Einheiten), sowie die unter der Marke Lutensol®FA vertriebenen Produkte der Fa. BASF AG.

Die Einpolymerisierung der vorgenannten Ester, Halbester und Diester bewirkt im Allgemeinen eine Verringerung der Grenzflächenspannung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

Die Veresterung zur Herstellung der zuvor beschriebenen Ester, Halbester und Diester erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Zur Herstellung von Estern ungesättigter Monocarbonsäuren können die freien Säuren oder geeignete Derivate, wie Anhydride, Halogenide, z. B. Chloride, und (C₁- bis C₄)-Alkylester eingesetzt werden. Die Herstellung von Halbestern ungesättigter Dicarbonsäuren erfolgt bevorzugt ausgehend von den entsprechenden Dicarbonsäureanhydriden. Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators, wie z. B. eines Dialkyltitans oder einer Säure, wie Schwefelsäure, Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure. Die Umsetzung erfolgt im Allgemeinen bei Reaktionstemperaturen von 60 bis 200°C. Nach einer geeigneten Ausführungsform erfolgt die Umsetzung in Gegenwart eines Inertgases, wie Stickstoff. Bei der Reaktion gebildetes Wasser kann durch geeignete Maßnahmen, wie Abdestillieren, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Die Umsetzung kann gewünschtenfalls in Gegenwart üblicher Polymerisationsinhibitoren erfolgen. Die Veresterungsreaktion kann im Wesentlichen vollständig oder nur bis zu einem Teilumsatz durchgeführt werden. Gewünschtenfalls kann eine der Esterkomponenten, vorzugsweise das hydroxylgruppenhaltige Amin, im Überschuss eingesetzt werden. Der Anteil der Esterbildung kann mittels Infrarotspektroskopie ermittelt werden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Herstellung der ungesättigten Ester oder Halbester und deren weitere Umsetzung zu den erfindungsgemäß eingesetzten Copolymerisaten ohne Zwischenisolierung der Ester und vorzugsweise nacheinander im selben Reaktionsgefäß.

Bevorzugt wird zur Herstellung der Copolymerisate ein Umsetzungsprodukt aus einem Dicarbonsäureanhydrid, vorzugsweise Maleinsäureanhydrid, und einem der zuvor beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Amine eingesetzt.

Die Herstellung der Polymerisate kann vorteilhaft auch durch polymeranaloge Umsetzung erfolgen. Dazu kann ein Polymerisat, das 80 bis 100 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäure eingebaut enthält, mit mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen Amin umgesetzt werden.

Geeignete ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren sind die zuvor genannten. Geeignete Amine, die wenigstens eine Hydroxylgruppe aufweisen, sind ebenfalls die zuvor genannten. Die Säuren können in dem zur polymeranalogen Umsetzung eingesetzten Polymerisat gewünschtenfalls teilweise oder vollständig in Form eines Derivates, bevorzugt eines C₁- bis C₆-Alkylesters, vorliegen.

Nach einer geeigneten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymerisate als weiteres Monomer mindestens eine Verbindung eingebaut, die ausgewählt ist unter Olefinen, bevorzugt Ethen, Propen, n-Buten, Isobuten und/oder Diisobuten, Vinylaromaten, bevorzugt Styrol, Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit C₁- bis C₂₂-Alkanolen, bevorzugt (Meth)acrylsäureestern, und Mischungen davon.

Bevorzugte weitere Monomere sind

- lineare und verzweigte 1-Olefine oder cyclische Olefine wie z. B. Ethen, Propen, Buten, Isobuten, Diisobuten, Penten, Cyclopenten, Hexen, Cyclohexen, Octen, 2,4,4-Trimethyl-1-penten gegebenenfalls in Mischung mit 2,4,4-Trimethyl-2-penten, C₈- bis C₁₀-Olefin, 1-Dodecen, C₁₂- bis C₁₄-Olefin, Octadecen, 1-Eicosen (C₂₀), C₂₀- bis C₂₄-Olefin; metallocenkatalytisch hergestellte Oligoolefine mit endständiger Doppelbindung, wie z. B. Oligopropen, Oligohexen und Oligooctadecen; durch kationische Polymerisation hergestellte Olefine mit hohem α -Olefin-Anteil, wie z. B. Polyisobuten;
- Estern aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure mit C₁-C₁₂-, vorzugsweise C₁-C₈-Alkanolen. Derartige Ester sind insbesondere Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl-, isopentyl- und 2-Ethylhexylacrylat und/oder -methacrylat;
- vinylaromatischen Verbindungen, bevorzugt Styrol, α -Methylstyrol, o-Chlorstyrol, Vinyltoluolen und Mischungen davon.

Besonders bevorzugte weitere Monomere sind Ethen, Propen, Isobuten, Diisobuten, Styrol, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, N-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat und Mischungen davon. Die Herstellung der Copolymerisate erfolgt vorzugsweise durch radikalische Polymerisation in Substanz oder in Lösung.

Die Herstellung in Lösungspolymerisation erfolgt in der Regel in Wasser als Lösungsmittel. Es können jedoch auch mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel, wie Alkohole und Ketone, beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Aceton oder Methylethylketon, bis zu einem Anteil von etwa 30 Vol.-% enthalten sein.

Die Polymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart von Radikale bildenden Verbindungen (Initiatoren) durchge-

führt. Man benötigt von diesen Verbindungen vorzugsweise 0,05 bis 10, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren.

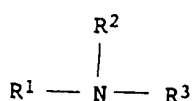
Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxoester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren, die wasserlöslich oder auch wasserunlöslich sein können, sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxid, Dilauroylperoxid, Methyläthylketonperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, Acetylacetonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohexanoat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxidisulfat, Azodiisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4-Azobis(4-cyanovaleriansäure). Auch die bekannten Redox-Initiatorsysteme wie z. B. H_2O_2 /Ascorbinsäure oder t-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfat, können als Polymerisationsinitiatoren verwendet werden.

Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander angewendet werden, z. B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxidisulfat. Für die Polymerisation in wässrigem Medium werden bevorzugt wasserlösliche Initiatoren eingesetzt.

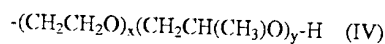
Gegenstand der Erfindung sind auch die zuvor beschriebenen Carboxylgruppen enthaltenden Copolymerisate.

Die erfindungsgemäßen thermisch härtbaren, wässrigen Zusammensetzungen enthalten außer den zuvor beschriebenen Carboxylgruppen enthaltenden Copolymerisaten mindestens ein höherfunktionelles β -Hydroxyalkylamin. Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Copolymer und β -Hydroxyalkylamin 1 : 1 bis 1 : 0,01, bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 0,1.

Als höher funktionelle β -Hydroxyalkylamine kommen bevorzugt Verbindungen der Formel



in Frage, wobei R^1 für ein H-Atom, eine C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - bis C_{10} -Hydroxyalkylgruppe oder einen Rest der Formel IV



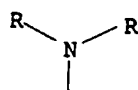
steht, wobei

in der Formel IV die Reihenfolge der Alkylenoxeinheiten beliebig ist und x und y unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 100 stehen, wobei die Summe aus x und y > 1 ist und R^2 und R^3 unabhängig voneinander für eine C_1 - bis C_{10} -Hydroxyalkylgruppe stehen.

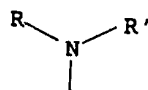
Besonders bevorzugt stehen R^2 und R^3 unabhängig voneinander für eine C_2 - bis C_5 -Hydroxyalkylgruppe und R^1 für ein H-Atom, eine C_1 - bis C_5 -Alkylgruppe oder eine C_2 - bis C_5 -Hydroxyalkylgruppe.

Besonders bevorzugt sind Diethanolamin, Triethanolamin, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin, Methyl-diethanolamin, Butyldiethanolamin und Methyl-diisopropanolamin, insbesondere Triethanolamin.

Weitere bevorzugte β -Hydroxyalkylamine sind die in der DE 196 21 573 als Komponente A offenbarten Amine, die hiermit durch Bezugnahme zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gemacht werden. Dazu zählen vorzugsweise lineare oder verzweigte aliphatische Verbindungen, die pro Molekül mindestens zwei funktionelle Aminogruppen vom Typ (a) oder (b) aufweisen

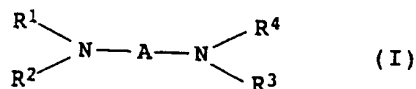


(a)



(b)

worin R für Hydroxyalkyl steht und R' für Alkyl steht, ist, bevorzugt eine Verbindung der Formel I

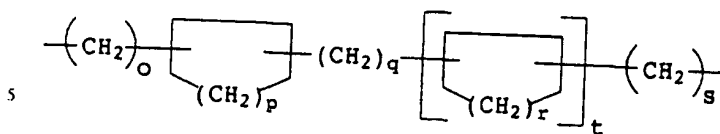


worin

A für C_2 - C_{18} -Alkylen steht, das gegebenenfalls substituiert ist durch ein oder mehrere Gruppen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Hydroxyalkyl, Cycloalkyl, OH und NR^6R^7 , wobei R^6 und R^7 unabhängig voneinander für H, Hydroxyalkyl oder Alkyl stehen,

und das gegebenenfalls unterbrochen ist durch ein oder mehrere Sauerstoffatome und/oder NR^5 -Gruppen, wobei R^5 für H, Hydroxyalkyl, $(CH_2)_nNR^6R^7$, wobei n für 2 bis 5 steht und R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, oder Alkyl, das seinerseits durch ein oder mehrere NR^5 -Gruppen, wobei R^5 die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, unterbrochen und/oder durch ein oder mehrere NR^6R^7 -Gruppen substituiert sein kann, wobei R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, steht;

oder A für einen Rest der Formel steht:



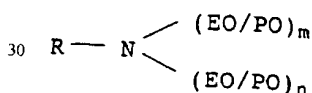
worin

- o, q und s unabhängig voneinander für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 stehen,
 p und r unabhängig voneinander für 1 oder 2 stehen und t für 0, 1 oder 2 steht,
 wobei die cycloaliphatischen Reste auch durch 1, 2 oder 3 Alkylreste substituiert sein können und
 R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für H, Hydroxyalkyl, Alkyl oder Cycloalkyl stehen.
 Bevorzugte höherfunktionelle β -Hydroxyalkylamine sind insbesondere mindestens zweifach ethoxylierte Amine mit
 einem Mol-Gewicht von unter 1000 g/mol, wie z. B. Diethanolamin, Triethanolamin und ethoxyliertes Diethylentriamin,
 bevorzugt ein ethoxyliertes Diethylentriamin, in dem im Mittel alle an Stickstoffe gebundenen Wasserstoffatome einfach
 ethoxyliert sind.

Nach einer geeigneten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße, thermisch härtbare, wässrige Zusammensetzung mindestens ein Tensid, das mit dem zuvor beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Amin identisch sein kann, aber nicht muss.

- Falls die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als wenigstens ein zusätzliches Tensid mindestens ein Amin enthalten, das den zuvor zur Herstellung der Ester und Halbester eingesetzten hydroxylgruppenhaltigen Aminen entspricht, so kann dieses gewünschtenfalls den Zusammensetzungen separat zugesetzt oder bei der Herstellung der genannten Ester bereits ein entsprechender Überschuss eingesetzt werden.

- Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als zusätzliche Tenside 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat mindestens eines oberflächenaktiven, alkoxylierten, bevorzugt ethoxylierten oder propoxylierten, Alkylamins. Bevorzugte Alkylamine sind die Alkylamine der Formel R^aNR^b, wie zuvor definiert, die auch in dem Copolymerisat enthalten sind, wobei Alkylamine der Formel

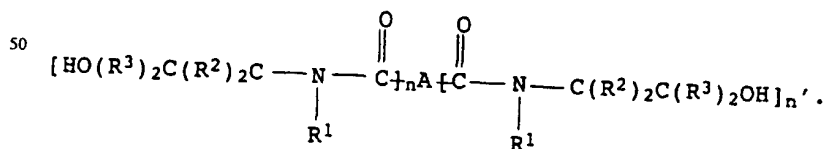


in der R ein Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylvinylrest mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen darstellt und m und n unabhängig voneinander ≥ 1 sind, besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Reste R weisen 8 bis 22 Kohlenstoffatome auf.

- Weitere geeignete langkettige Amine sind beispielsweise auch die von der Firma AKZO unter der Bezeichnung "Ethomeen" vertriebenen ethoxylierten Amine, wie z. B. Ethomeen C/15, ein Polyoxyethylen-(5)-cocoamin oder Ethomeen S/12, ein Oleylbis(2-hydroxyethyl)amin oder Ethomeen T/25, ein Polyoxyethylen-(15)-tallowamin.

- Bevorzugte zusätzliche Tenside sind ethoxylierte langkettige Mono- und Diamine. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können jedoch auch andere langkettige primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische Amine verwendet werden. Beispiele hierfür sind die von der Firma AKZO vertriebenen Produkte Armeen DMOD (Oleyldimethylamin), Armeen M2C (Dicocomethylamin), Armeen NCMD (N-Cocomorpholin), Armeen 2C (Dicocoamin) oder Armeen 12D (n-Dodecylamin).

- Gewünschtenfalls kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung zusätzlich noch wenigstens einen weiteren Vernetzer enthalten. Bevorzugt sind Amin- oder Amidvernetzer, die mindestens zwei Hydroxylgruppen enthalten. Bevorzugte Vernetzer sind die in der DE-A-197 29 161 beschriebenen Alkanolamine, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Geeignete Vernetzer sind weiterhin insbesondere die in der US-A 5 143 582 beschriebenen β -Hydroxyalkylamide der Formel



- Besonders bevorzugte β -Hydroxyalkylamide sind diejenigen, in denen R¹ H, ein niederes Alkyl oder HO(R³)₂C(R²)₂C- ist, n und n' jeweils 1 ist, -A- -(CH₂)_m- ist, m 0 bis 8, bevorzugt 2 bis 8 ist, R² beide H sind und eine der R³-Gruppen jeweils H, und die andere H oder ein C₁- bis C₅-Alkyl ist.

- Zur Erzielung einer besseren Aushärtung bei niedrigen Aushärtetemperaturen oder um eine raschere Aushärtung zu erzielen, kann der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ein Reaktionsbeschleuniger zugesetzt werden, bevorzugt ein phosphorhaltiger Reaktionsbeschleuniger, besonders bevorzugt hypophosphorige Säure oder deren Salze, beispielsweise deren Alkali- oder Erdalkalisalze. Der Reaktionsbeschleuniger wird bevorzugt in einer Menge von bis zu 3 Gew.-% zugemischt.

- Weiter können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen übliche Zusätze je nach Anwendungszweck enthalten. Beispielsweise können sie Bakterizide oder Fungizide enthalten. Darüber hinaus können sie Hydrophobierungsmittel zur Erhöhung der Wasserfestigkeit der behandelten Substrate enthalten. Geeignete Hydrophobierungsmittel sind übliche wäßrige Paraffindispersionen oder Silicone. Weiter können die Zusammensetzungen Netzmittel, Verdickungsmittel, Plastifizierungsmittel, Retentionsmittel, Pigmente und Füllstoffe enthalten.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen übliche Brandschutzmittel, wie z. B. Aluminiumsilikate, Aluminiumhydroxide, Borate und/oder Phosphate enthalten.

Häufig enthalten die Zusammensetzungen auch Kupplungsreagenzien, wie Alkoxysilane, beispielsweise 3-Aminopropyltriethoxysilan, lösliche oder emulgierbare Öle als Gleitmittel und Staubbindemittel sowie Benetzungshilfsmittel.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch in Abmischung mit anderen Bindemitteln, wie beispielsweise Harnstoff-Formaldehyd-Harzen, Melamin-Formaldehyd-Harzen, Phenol-Formaldehyd-Harzen oder Epoxidharzen, eingesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung erfolgt bevorzugt durch Lösungspolymerisation zur Herstellung eines carboxylgruppenhaltigen Copolymerisats und anschließende Zugabe der übrigen Komponenten der Zusammensetzung. Vorzugsweise erfolgt die Lösungspolymerisation in Wasser. Es können jedoch auch mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel, wie Alkohole und Ketone, beispielsweise Methanol, Ethanol, Aceton, und deren Mischungen mit Wasser eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung, wie zuvor beschrieben, wobei man

- i) wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäure oder ein Derivat davon und/oder wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäure oder ein Derivat davon mit mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen Amin in einer veresterungsreaktion umsetzt,
- ii) das/die Umsetzungsprodukt(e) aus Schritt i) mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäure und/oder deren Anhydriden und gegebenenfalls mindestens einem weiteren Monomer zu einem Carboxylgruppen enthaltenden Copolymerisat umsetzt, und
- iii) das Copolymerisat aus Schritt ii) mit mindestens einem höherfunktionellen β -Hydroxyalkylamin, gegebenenfalls mindestens einem Tensid und gegebenenfalls weiteren Zusätzen mischt.

Die erfindungsgemäßen thermisch härtbaren Zusammensetzungen ermöglichen die Herstellung von Formkörpern mit kurzer Härtingszeit und verleihen den Formkörpern ausgezeichnete mechanische Eigenschaften. Vorteilhafterweise gewährleisten sie im Allgemeinen eine hervorragende Elastizität. Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine ausgezeichnete Benetzung der Substratpartikel. Die verbesserten Netzeigenschaften sind auf die Verringerung der Grenzflächenspannung der Zusammensetzung zurückzuführen, die dadurch erzielt wird, dass das Copolymerisat auf Basis wenigstens eines Esters eines hydroxylgruppenhaltigen Amins strukturformal tensidische Seitenketten aufweist.

Die erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen weisen eine Oberflächenspannung von höchstens 55 mN/m, bevorzugt höchstens 50 mN/m, auf.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind formaldehydfrei. Formaldehydfrei bedeutet, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen keine wesentlichen Mengen an Formaldehyd enthalten und auch bei Trocknung und/oder Härtung keine wesentlichen Mengen an Formaldehyd freigesetzt werden. Im Allgemeinen enthalten die Zusammensetzungen < 100 ppm Formaldehyd. Sie ermöglichen die Herstellung von Formkörpern mit kurzer Härtingszeit und verleihen den Formkörpern ausgezeichnete mechanische Eigenschaften.

Beim Erhitzen verdampft das in der Zusammensetzung enthaltene Wasser und es kommt zur Härtung der Zusammensetzung. Diese Prozesse können nacheinander oder gleichzeitig ablaufen. Unter Härtung wird in diesem Zusammenhang die chemische Veränderung der Zusammensetzung verstanden, z. B. die Vernetzung durch Knüpfung von kovalenten Bindungen zwischen den verschiedenen Bestandteilen der Zusammensetzungen, Bildung von ionischen Wechselwirkungen und Clustern, Bildung von Wasserstoffbrücken. Weiterhin können bei der Härtung auch physikalische Veränderungen im Bindemittel ablaufen, wie z. B. Phasenumwandlungen oder Phaseninversionen.

Die Härtungstemperaturen liegen zwischen 75 und 250°C, bevorzugt zwischen 90 und 220°C, besonders bevorzugt zwischen 100 und 200°C. Die Dauer und die Temperatur der Erwärmung beeinflussen den Aushärtungsgrad. Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist, dass ihre Härtung bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erfolgen kann.

Die Aushärtung kann auch in zwei oder mehr Stufen erfolgen. So kann z. B. in einem ersten Schritt die Härtungstemperatur und -zeit so gewählt werden, dass nur ein geringer Härtingsgrad erreicht wird und weitgehend vollständige Aushärtung in einem zweiten Schritt erfolgt. Dieser zweite Schritt kann räumlich und zeitlich getrennt vom ersten Schritt erfolgen. Dadurch wird beispielsweise die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von mit Bindemittel imprägnierten Halbzeugen möglich, die an anderer Stelle verformt und ausgehärtet werden können.

Die Zusammensetzungen werden insbesondere als Bindemittel für faserige oder körnige Substrate, wie für die Herstellung von Formkörpern aus Fasern, Schnitzeln oder Spänen verwendet. Dabei kann es sich um solche aus nachwachsenden Rohstoffen oder um synthetische oder natürliche Fasern, z. B. aus Kleiderabfällen handeln. Als nachwachsende Rohstoffe seien insbesondere Sisal, Jute, Flachs, Kokosfasern, Kenaf, Bananenfaser, Hanf und Kork genannt. Besonders bevorzugt sind Holzfasern oder Holzspäne.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein gebundenes Substrat, erhältlich durch Behandeln eines Substrats mit einer wässrigen Zusammensetzung wie zuvor beschrieben und anschließende Härtung. Bevorzugt liegt das Substrat in Form eines Formkörpers vor.

Die Formkörper haben bevorzugt eine Dichte von 0,2 bis 1,4 g/cm³ bei 23°C.

Als Formkörper kommen insbesondere Platten und konturierte Formteile in Betracht. Ihre Dicke beträgt im Allgemeinen mindestens 1 mm, vorzugsweise mindestens 2 mm, ihre Oberfläche beträgt typischerweise 200 bis 200 000 cm². In Betracht kommen insbesondere Holzfaser- und Spanplatten, Korkplatten, -blöcke und -formen, Dämmstoffplatten und -rollen, z. B. aus Mineral- und Glasfasern, Automobilinnenteile, z. B. Türinnenverkleidungen, Armaturenräger, Hutablagen, etc.

Die Gewichtsmenge des verwendeten Bindemittels beträgt im Allgemeinen 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis

30 Gew.-% (Bindemittel fest), bezogen auf das Substrat (Fasern, Schnitzel oder Späne).

Die Fasern, Schnitzel oder Späne können direkt mit dem Bindemittel beschichtet werden oder mit dem wässrigen Bindemittel vermischt werden. Die Viskosität des wässrigen Bindemittels wird vorzugsweise (insbesondere bei der Herstellung von Formkörpern aus Holzfasern oder Holzspänen) auf 10 bis 10 000, besonders bevorzugt auf 50 bis 5000 und ganz besonders bevorzugt auf 100 bis 2500 mPa · s (DIN 53019, Rotationsviskosimeter bei 250 sec⁻¹) eingestellt.

Die Mischung aus Fasern, Schnitzeln und Spänen und dem Bindemittel kann z. B. bei Temperaturen von 10 bis 150°C vorgetrocknet werden und anschließend zu den Formkörpern, z. B. bei Temperaturen von 50 bis 250°C, vorzugsweise 100 bis 240°C und besonders bevorzugt 120 bis 225°C und Drücken von im Allgemeinen 2 bis 1000 bar, vorzugsweise 10 bis 750 bar, besonders bevorzugt 20 bis 500 bar zu den Formkörpern verpresst werden.

Die Bindemittel eignen sich insbesondere zur Herstellung von Holzwerkstoffen, wie Holzspanplatten und Holzfaserspanplatten (vgl. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage 1976, Band 12, S. 709-727), die durch Verleimung von zerteiltem Holz, wie z. B. Holzspänen und Holzfasern, hergestellt werden können. Die Wasserfestigkeit von Holzwerkstoffen kann erhöht werden, indem man dem Bindemittel eine handelsübliche wässrige Paraffindispersion oder andere Hydrophobierungsmittel zusetzt, bzw. diese Hydrophobierungsmittel vorab oder nachträglich den Fasern, Schnitzeln oder Spänen zusetzt.

Die Herstellung von Spanplatten ist allgemein bekannt und wird beispielsweise in H. J. Deppe, K. Ernst Taschenbuch der Spanplattentechnik, 2. Auflage, Verlag Leinfelden 1982, beschrieben.

Es werden bevorzugt Späne eingesetzt, deren mittlere Spangröße zwischen 0,1 und 4, mm, insbesondere 0,2 und 2 mm liegt, und die weniger als 6 Gew.-% Wasser enthalten. Es können jedoch auch deutlich grobteiligere Späne und solche mit höherem Feuchtigkeitsgehalt eingesetzt werden. Das Bindemittel wird möglichst gleichmäßig auf die Holzspäne aufgetragen, wobei das Gewichts-Verhältnis Bindemittel fest : Holzspäne vorzugsweise 0,02 : 1 bis 0,3 : 1 beträgt. Eine gleichmäßige Verteilung lässt sich beispielsweise erreichen, indem man das Bindemittel in feinverteilter Form auf die Späne aufsprüht.

Die beleimten Holzspäne werden anschließend zu einer Schicht mit möglichst gleichmäßiger Oberfläche ausgestreut, wobei sich die Dicke der Schicht nach der gewünschten Dicke der fertigen Spanplatte richtet. Die Streuschicht wird bei einer Temperatur von z. B. 100 bis 250°C, bevorzugt von 120 bis 225°C durch Anwendung von Drücken von üblicherweise 10 bis 750 bar zu einer Platte verpresst. Die benötigten Presszeiten können in einem weiten Bereich variieren und liegen im Allgemeinen zwischen 15 Sekunden bis 30 Minuten.

Die zur Herstellung von mitteldichten Holzfaserspanplatten (MDF) aus den Bindemitteln benötigten Holzfasern geeigneter Qualität können aus rindenfreien Holzschnitzeln durch Zermahlung in Spezialmühlen oder sogenannten Refinern bei Temperaturen von ca. 180°C hergestellt werden.

Zur Beleimung werden die Holzfasern im Allgemeinen mit einem Luftstrom aufgewirbelt und das Bindemittel in den so erzeugten Fasernstrom eingedüst ("Blow-Line" Verfahren). Das Verhältnis Holzfasern zu Bindemittel bezogen auf den Trockengehalt bzw. Feststoffgehalt beträgt üblicherweise 40 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 20 : 1 bis 4 : 1. Die beleimten Fasern werden in dem Fasernstrom bei Temperaturen von z. B. 130 bis 180°C getrocknet, zu einem Faservlies ausgestreut und bei Drücken von 10 bis 50 bar zu Platten oder Formkörpern verpresst.

Die beleimten Holzfasern können auch, wie z. B. in der DE-OS 24 17 243 beschrieben, zu einer transportablen Faserplatte verarbeitet werden. Dieses Halbzeug kann dann in einem zweiten, zeitlich und räumlich getrennten Schritt zu Platten oder Formteilen, wie z. B. Türinnenverkleidungen von Kraftfahrzeugen weiterverarbeitet werden.

Auch andere Naturfaserstoffe wie Sisal, Jute, Hanf, Flachs, Kokosfasern, Bananenfaser und andere Naturfasern können mit den Bindemitteln zu Platten und Formteilen verarbeitet werden. Die Naturfaserstoffe können auch in Mischungen mit Kunststofffasern, z. B. Polypropylen, Polyethylen, Polyester, Polyamide oder Polyacrylnitril verwendet werden. Diese Kunststofffasern können dabei auch als Cobindemittel neben dem erfindungsgemäßen Bindemittel fungieren. Der Anteil der Kunststofffasern beträgt dabei bevorzugt weniger als 50 Gew.-%, insbesondere weniger als 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf alle Späne, Schnitzel oder Fasern. Die Verarbeitung der Fasern kann nach dem bei den Holzfaserspanplatten praktizierten Verfahren erfolgen. Es können aber auch vorgeformte Naturfasermatten mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln imprägniert werden, gegebenenfalls unter Zusatz eines Benetzungshilfsmittels. Die imprägnierten Matten werden dann im bindemittelfeuchten oder vorgetrockneten Zustand z. B. bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C und Drücken zwischen 10 und 100 bar zu Platten oder Formteilen verpresst.

Bevorzugt haben die mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln imprägnierten Substrate beim Verpressen einen Restfeuchtegehalt von 3-20 Gew.-%, bezogen auf das zu bindende Substrat.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Formkörper haben eine geringe Wasseraufnahme, eine niedrige Dickenquellung nach Wasserlagerung, eine gute Festigkeit und sind formaldehydfrei.

Außerdem kann man die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Bindemittel für Beschichtungs- und Imprägniermassen für Platten aus organischen und/oder anorganischen Fasern, nicht fasrigen mineralischen Füllstoffen sowie Stärke und/oder wässrigen Polymerisatdispersionen verwenden. Die Beschichtungs- und Imprägniermassen verleihen den Platten einen hohen Biegemodul. Die Herstellung derartiger Platten ist bekannt.

Derartige Platten werden üblicherweise als Schalldämmplatten eingesetzt. Die Dicke der Platten liegt üblicherweise im Bereich von etwa 5 bis 30 mm, bevorzugt im Bereich von 10 bis 25 mm. Die Kantenlänge der quadratischen oder rechteckigen Platten liegt üblicherweise im Bereich von 200 bis 2000 mm.

Ferner können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in der Beschichtungs- und Imprägnierungstechnologie übliche Hilfsstoffe enthalten. Beispiele hierfür sind feinteilige inerte Füllstoffe, wie Aluminiumsilikate, Quarz, gefällte oder pyrogene Kieselsäure, Leicht- und Schwespat, Talkum, Dolomit oder Calciumcarbonat; farbgebende Pigmente, wie Titanweiß, Zinkweiß, Eisenoxidschwarz etc., Schamminhibitoren, wie modifizierte Dimethylpolysiloxane, und Haftvermittler sowie Konservierungsmittel.

Die Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind in der Beschichtungsmasse im Allgemeinen in einer Menge von 1 bis 65 Gew.-% enthalten. Der Anteil der inerten Füllstoffe liegt im Allgemeinen bei 0 bis 85 Gew.-%, der Wassergehalt beträgt mindestens 10 Gew.-%.

Die Anwendung der Zusammensetzungen erfolgt in üblicher Weise durch Auftragen auf ein Substrat, beispielsweise durch Sprühen, Rollen, Gießen oder Imprägnieren. Die aufgetragenen Mengen, bezogen auf den Trockengehalt der Zusammensetzung, betragen im Allgemeinen 2 bis 100 g/m².

Die einzusetzenden Mengen an Zusatzstoffen sind dem Fachmann bekannt und richten sich im Einzelfall nach den gewünschten Eigenschaften und dem Anwendungszweck.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind auch als Bindemittel für Dämmstoffe aus anorganischen Fasern, wie Mineralfasern und Glasfasern brauchbar. Solche Dämmstoffe werden technisch durch Verspinnen von Schmelzen der entsprechenden mineralischen Rohstoffe hergestellt, siehe US-A-2,550,465, US-A-2,604,427, US-A-2,830,648, EP-A-354 913 und EP-A-567 480. Die Zusammensetzung wird dann auf die frisch hergestellten, noch heißen anorganischen Fasern aufgesprüht. Das Wasser verdampft dann weitgehend und die Zusammensetzung bleibt im Wesentlichen unausgehärtet als Viskosemasse auf den Fasern haften. Eine auf diese Weise hergestellte endlose, bindemittelhaltige Fasermatte wird von geeigneten Förderbändern durch einen Härtingsofen weitertransportiert. Dort härtet die Matte bei Temperaturen im Bereich von ca. 100 bis 200°C zu einer festen, aber flexiblen Matrix aus. Nach dem Härten werden die Dämmstoffmatten in geeigneter Weise konfektioniert.

Der überwiegende Anteil der in den Dämmstoffen verwendeten Mineral- oder Glasfasern hat einen Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 20 µm und eine Länge im Bereich von 0,5 bis 10 cm.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich außerdem als Bindemittel für Faservliese.

Als Faservliese seien z. B. Vliese aus Cellulose, Celluloseacetat, Ester und Ether der Cellulose, Baumwolle, Hanf, tierische Fasern, wie Wolle oder Haare und insbesondere Vliese von synthetischen oder anorganischen Fasern, z. B. Aramid-, Kohlenstoff-, Polyacrylnitril-, Polyester-, Mineral-, PVC- oder Glasfasern genannt.

Im Falle der Verwendung als Bindemittel für Faservliese können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen z. B. folgende Zusatzstoffe enthalten: Silikate, Silikone, borhaltige Verbindungen, Gleitmittel, Benetzungsmittel.

Bevorzugt sind Glasfaservliese. Die ungebundenen Faservliese (Rohfaservliese), insbesondere aus Glasfasern, werden durch das erfindungsgemäße Bindemittel gebunden, d. h. verfestigt.

Dazu wird das erfindungsgemäße Bindemittel vorzugsweise im Gewichtsverhältnis Faser/Bindemittel (fest) von 10 : 1 bis 1 : 1, besonders bevorzugt von 6 : 1 bis 3 : 1 auf das Rohfaservlies z. B. durch Beschichten, Imprägnieren, Tränken aufgebracht.

Das Bindemittel wird dabei vorzugsweise in Form einer verdünnten wässrigen Zubereitung mit 95 bis 40 Gew.-% Wasser verwendet.

Nach dem Aufbringen des Bindemittels auf das Rohfaservlies erfolgt im Allgemeinen eine Trocknung vorzugsweise bei 100 bis 400, insbesondere 130 bis 280°C, ganz besonders bevorzugt 130 bis 230°C über einen Zeitraum von vorzugsweise 10 Sekunden bis 10 Minuten, insbesondere von 10 Sekunden bis 3 Minuten.

Das erhaltene, gebundene Faservlies weist eine hohe Festigkeit im trockenen und nassen Zustand auf. Die erfindungsgemäßen Bindemittel erlauben insbesondere kurze Trocknungszeiten und auch niedrige Trocknungstemperaturen.

Die gebundenen Faservliese, insbesondere Glasfaservliese eignen sich zur Verwendung als bzw. in Dachbahnen, als Trägermaterialien für Tapeten oder als Inliner bzw. Trägermaterial für Fußbodenbeläge z. B. aus PVC.

Bei der Verwendung als Dachbahnen werden die gebundenen Faservliese im Allgemeinen mit Bitumen beschichtet.

Aus den erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzungen lassen sich weiterhin geschäumte Platten oder Formkörper herstellen. Dazu wird zunächst das in der Zusammensetzung enthaltene Wasser bei Temperaturen von < 100°C bis zu einem Gehalt von < 20 Gew.-% entfernt. Die so erhaltene viskose Zusammensetzung wird dann bei Temperaturen > 100°C, vorzugsweise bei 120 bis 300°C, verschäumt. Als Treibmittel kann z. B. das in der Mischung noch enthaltene Restwasser und/oder die bei der Härtingsreaktion entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte dienen. Es können jedoch auch handelsübliche Treibmittel zugesetzt werden. Die entstehenden vernetzten Polymerschäume können beispielsweise zur Wärmedämmung und zur Schallsolierung eingesetzt werden.

Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich durch Imprägnierung von Papier und anschließende schonende Trocknung nach den bekannten Verfahren sogenannte Lamine, z. B. für dekorative Anwendungen, herstellen. Diese werden in einem zweiten Schritt auf das zu beschichtende Substrat unter Einwirkung von Hitze und Druck auf laminiert, wobei die Bedingungen so gewählt werden, dass es zur Aushärtung des Bindemittels kommt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin zur Herstellung von Schleifpapier und Schleifkörpern nach den üblicherweise mit Phenolharz als Bindemittel durchgeführten Herstellverfahren verwendet werden. Bei der Herstellung von Schleifpapieren wird auf ein geeignetes Trägerpapier zunächst eine Schicht der erfindungsgemäßen Bindemittel als Grundbinder aufgetragen (zweckmäßigerweise 10 g/m²). In den feuchten Grundbinder wird die gewünschte Menge an Schleifkorn, z. B. Siliciumcarbid, Korund, etc. eingestreut. Nach einer Zwischentrocknung wird eine Deckbinderschicht aufgetragen (z. B. 5 g/m²). Das auf diese Weise beschichtete Papier wird anschließend zur Aushärtung noch 5 Min. lang bei 170°C getempert.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind weiterhin geeignet als formaldehydfreie Sandbindemittel zur Herstellung von Gussformen und Gusskernen für den Metallguss nach den üblichen thermischen Härtingsverfahren (E. Flemming, W. Tilch, Formstoffe und Formverfahren, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 1993).

Weiterhin eignen sie sich als Bindemittel für Kokillendämmplatten.

Die erfindungsgemäßen formaldehydfreien, wässrigen Bindemittel eignen sich weiter vorteilhaft als Beschichtungsmittel bzw. Imprägniermittel für die versteifende Beschichtung von flächenförmigen Gebilden aus fasrigen Materialien (z. B. Schalldämmplatten aus Mineralfasern, Papier, Pappe). Die Beschichtung hat nach Aushärtung die Funktion, die Steifigkeit des Formkörpers zu erhöhen. Dazu wird die Zusammensetzung auf den Formkörper durch Imprägnierung, Besprühung, Tränkung oder auf andere Art und Weise aufgetragen. Insbesondere bei Bearbeitung von Formkörpern aus Papier oder Pappe zeichnet sich das Bindemittel aufgrund seiner geringen Oberflächenspannung dadurch aus, dass es gut in die oberen Schichten des Formkörpers eindringt. Dies ermöglicht im Allgemeinen eine höhere Bindemittelauftrag und/oder eine schnellere Verarbeitung als dies mit aus dem Stand der Technik bekannten Bindemitteln möglich ist. Nach dem Auftrag des Bindemittels wird der Formkörper entweder zu einem Halbzeug vorgetrocknet und anschließend in ei-

ner Form formstabil ausgehärtet oder direkt in einer Form formstabil ausgehärtet.

Die nachfolgenden, nicht einschränkenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Die Oberflächenspannung wurde mit einem Ringtensiometer der Fa. Lauda bestimmt.

Die Viskosität der Zusammensetzungen wurde in einem Viskosimeter der Fa. Brookfield (Gerät DV 2) bei 23°C und 60 Upm mit einer Spindel der Größe 2 oder 3 bestimmt.

Die Messung des pH-Wertes erfolgte mit einer Einstabmesskette.

Beispiel 1

10 Polymerisat aus 3 Teilen Carbonsäuremonomeren und 1 Teil ethoxyliertes Oleylamin

In einem Druckreaktor (Ankerrührer, 2 Zulaufstellen) wurden 15,2 Gewichtsteile vollentsalztes Wasser, 6,73 Gewichtsteile Maleinsäureanhydrid, sowie 22,16 Gewichtsteile Lutensol®FA (ethoxyliertes Oleylamin der Fa. BASF AG) vorgelegt. Bei Bedarf wurden 0,3% (bezogen auf Monomere) phosphorige Säure als Korrosionsinhibitor zugesetzt.

15 Unter Stickstoffatmosphäre wurde auf 120 bis 125°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde innerhalb 4 h Zulauf 1, bestehend aus 17,46 Gewichtsteilen vollentsalztem Wasser und 18,60 Gewichtsteilen Acrylsäure, sowie innerhalb 5 h Zulauf 2, aus 3,44 Gewichtsteilen vollentsalztem Wasser und 2,13 Gewichtsteilen Wasserstoffperoxid (30%ig), gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung von Zulauf 1 wurden weitere 2,88 Gewichtsteile vollentsalztes Wasser zugegeben. Während der Polymerisation wurde der Druck durch vorsichtiges Entspannen bei 2 bis 3 bar gehalten. Nach dem Ende der Reaktion wurde auf 30 bis 35°C abgekühlt und 11,40 Gewichtsteile Triethanolamin unter Kühlen vorsichtig eingebracht. Die fertige Polymerlösung wurde über einen Filter in Behälter abgefüllt.

pH-Wert: 3,5, Oberflächenspannung: 43 mN/m, Viskosität: 595 mPas

Beispiel 2

25 Polymerisat aus 9 Teilen Carbonsäuremonomeren und 1 Teil ethoxyliertes Oleylamin

In einem Druckreaktor (Ankerrührer, 2 Zulaufstellen) wurden 15,2 Gewichtsteile vollentsalztes Wasser, 8,75 Gewichtsteile Maleinsäureanhydrid sowie 9,59 Gewichtsteile Lutensol OFA (ethoxyliertes Oleylamin der Fa. BASF AG) vorgelegt. Bei Bedarf wurde 0,3% (bezogen auf Monomere) phosphorige Säure als Korrosionsinhibitor zugesetzt.

30 Unter Stickstoffatmosphäre wurde auf 120 bis 125°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde innerhalb 4 h Zulauf 1, bestehend aus 19,72 Gewichtsteilen vollentsalztem Wasser und 24,16 Gewichtsteilen Acrylsäure, sowie innerhalb 5 h Zulauf 2, aus 2,80 Gewichtsteilen vollentsalztem Wasser und 2,55 Gewichtsteilen Wasserstoffperoxid (30%ig), gleichmäßig zudosiert. Nach Ende von Zulauf 1 wurden weitere 2,43 Gewichtsteile vollentsalztes Wasser zugegeben. Während der Polymerisation wurde der Druck durch vorsichtiges Entspannen bei 2 bis 3 bar gehalten. Nach Ende der Reaktion wurde auf 30 bis 35°C abgekühlt und 14,80 Gewichtsteile Triethanolamin unter Kühlen vorsichtig eingebracht. Die fertige Polymerlösung wurde über Filter in Behälter abgefüllt.

pH-Wert: 3,4, Oberflächenspannung: 49 mN/m, Viskosität: 945 mPas

Beispiel V1

(Vergleich ohne hydroxylgruppenhaltiges Amin)

45 Analog Beispiel 1 erfolgte die Herstellung unter Einsatz der im Folgenden aufgeführten Komponenten. Nach Beendigung von Zulauf 1 wurden weitere 8,24 Gewichtsteile vollentsalztes Wasser zugegeben. Nach dem Ende der Reaktion wurden 12,49 Gewichtsteile Triethanolamin eingebracht. Oberflächenspannung: 68 mN/m, Viskosität: 1 150 mPas, pH-Wert 3,5

Vorlage:

16,45 Gew.-Teile vollentsalztes Wasser

50 10,47 Gew.-Teile Maleinsäureanhydrid

Zulauf 1:

16,23 Gew.-Teile vollentsalztes Wasser

28,63 Gew.-Teile Acrylsäure

Zulauf 2:

55 5,41 Gew.-Teile vollentsalztes Wasser

2,08 Gew.-Teile H₂O₂ (30%ig)

A) Prüfung als Bindemittel für feinteilige mineralische Materialien

60 300 g Quarzsand H34 wurden mit den Bindemittel-Zusammensetzungen bei Raumtemperatur vermischt (5 Gew.-% trockenes Bindemittel, bezogen auf Sand). Aus den feuchten Mischungen werden in einer entsprechenden Metallform Prüfkörper (Fischer-Riegel) mit den Abmessungen 17 × 2,3 × 2,3 cm geformt, verdichtet und nach dem Entformen 2 h bei 150°C im Umluftofen ausgehärtet. Zum Verdichten wird eine Ramme von Typ PRA der Georg Fischer AG eingesetzt.

65 Die Biegefestigkeit der so hergestellten Fischer-Riegel wird im trockenen Zustand bei 23°C und 100°C Prüfkörpertemperatur in einem Festigkeitsprüfapparat Typ PFG mit der Prüfvorrichtung PBV (Fa. Georg Fischer, Schaffhausen/CH) bestimmt. Weiterhin wird auch die Biegefestigkeit der Fischer-Riegel nach einer Stunde Lagerung in entmineralisiertem Wasser bei 23°C, in nassem Zustand bestimmt.

Sandprüfkörper, 5 Gew.-% Bindemittel fest

Bindemittel	Bsp. Nr.	1	2	V1	
Biegefestigkeit, trocken 23 °C	N/cm ²	820	900	860	
Biegefestigkeit, trocken 100 °C	N/cm ²	750	860	820	5

B) Prüfung als versteifende Beschichtung von Wellpappe

Ein Prüfkörper (20 × 20 cm) aus handelsüblicher nicht hydrophobierter Wellpappe (Flächengewicht 600 g/m²) wird im Sprühauftrag beidseitig mit einer 35gew.-%igen Bindemittellösung besprüht. Die Auftragsmenge beträgt 20 g Bindemittel fest/m² je Seite. Nach 10-minütiger Abluftzeit wird die Beschichtung für 2 min in einem auf 200°C aufgeheizten Umlufttrockenschrank ausgehärtet. 10

Beurteilt wird die Benetzungszeit (= Zeit für das vollständige Eindringen des Bindemittels in die Pappe) sowie die Wasserfestigkeit nach Aushärtung anhand der Eindringzeit eines Wassertropfens in die beschichtete Pappe. 15

	1	2	V1	
Benetzungszeit	0,5 min	1 min	> 10 min	
Wasserfestigkeit	120 min	> 240 min	60 min	20

Patentansprüche

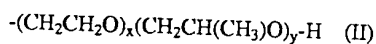
1. Thermisch härtbare, wässrige Zusammensetzung, enthaltend
 - mindestens ein Carboxylgruppen enthaltendes Copolymerisat, das aufgebaut ist aus
 - 50 bis 99,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäure, 25
 - 0,5 bis 50 Gew.-% wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, die ausgewählt ist unter den Estern ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und den Halbestern und Diestern ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren mit einem mindestens eine Hydroxylgruppe aufweisenden Amin,
 - bis zu 20 Gew.-% mindestens eines weiteren Monomers; 30
 - mindestens ein höher funktionelles β -Hydroxyalkylamin, und
 - gegebenenfalls mindestens ein Tensid.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Copolymerisat als ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäure mindestens eine Verbindung enthält, die ausgewählt ist unter C₃-C₁₀-Monocarbonsäuren und C₄-C₈-Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, 2-Methylmaleinsäure und Itaconsäure. 35
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei das Copolymerisat als ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäure, Acrylsäure oder ein Gemisch aus Acrylsäure und Maleinsäure oder -anhydrid im Molmengenverhältnis von 95 : 5 bis 40 : 60, bevorzugt 90 : 10 bis 50 : 50, enthält.
4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das mindestens eine Hydroxylgruppe aufweisende Amin ausgewählt ist unter Aminen der allgemeinen Formel 40



wobei

R^c für C₆- bis C₂₂-Alkyl, C₆- bis C₂₂-Alkenyl, Aryl-C₆-C₂₂-alkyl oder Aryl-C₆-C₂₂-alkenyl steht, wobei der Alkenylrest 1, 2 oder 3 nicht benachbarte Doppelbindungen aufweisen kann, 45

R^a für Hydroxy-C₁-C₆-alkyl oder einen Rest der Formel II

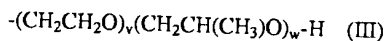


steht, wobei

in der Formel II die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist und x und y unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 100 stehen, wobei die Summe aus x und y > 1 ist,

R^b für Wasserstoff, C₁- bis C₂₂-Alkyl, Hydroxy-C₁-C₆-alkyl, C₆- bis C₂₂-Alkenyl, Aryl-C₆-C₂₂-alkyl, Aryl-C₆-C₂₂-alkenyl oder C₅- bis C₈-Cycloalkyl steht, wobei der Alkenylrest 1, 2 oder 3 nicht benachbarte Doppelbindungen aufweisen kann, 55

oder R^b für einen Rest der Formel III



steht, wobei

in der Formel III die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist und v und w unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 100 stehen, und Mischungen davon.

5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Copolymerisat als weiteres Monomer mindestens eine Verbindung eingebaut enthält, die ausgewählt ist unter Olefinen, bevorzugt Ethen, Propen, n-Buten, Isobuten und/oder Diisobuten, Vinylaromaten, bevorzugt Styrol, Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit C₁- bis C₂₂-Alkanolen, bevorzugt (Meth)acrylsäureestern, und Mischungen davon. 65

6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Tensid mindestens ein Amin der Formel

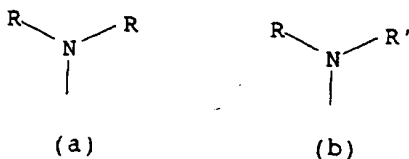


wie in Anspruch 4 definiert, umfasst.

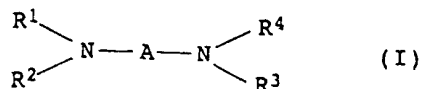
7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis von Copolymer zu höherfunktionellem β -Hydroxyalkylamin 1 : 1 bis 1 : 0,01, bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 0,1 beträgt.

8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das höherfunktionelle β -Hydroxyalkylamin ausgewählt ist unter Aminen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei das höherfunktionelle β -Hydroxylamin eine wasserlösliche, lineare oder verzweigte aliphatische Verbindung, die pro Molekül mindestens zwei funktionelle Aminogruppen vom Typ (a) oder vom Typ (b)



worin R für Hydroxyalkyl steht und R' für Alkyl steht, ist, bevorzugt eine Verbindung der Formel 1

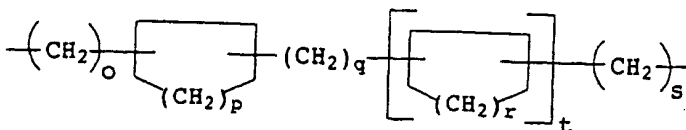


worin

A für C_2 - C_{18} -Alkylen steht, das gegebenenfalls substituiert ist durch ein oder mehrere Gruppen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Hydroxyalkyl, Cycloalkyl, OH und NR^6R^7 , wobei R^6 und R^7 unabhängig voneinander für H, Hydroxyalkyl oder Alkyl stehen,

und das gegebenenfalls unterbrochen ist durch ein oder mehrere Sauerstoffatome und/oder NR^5 -Gruppen, wobei R^5 für H, Hydroxyalkyl, $(\text{CH}_2)_n\text{NR}^6\text{R}^7$, wobei n für 2 bis 5 steht und R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, oder Alkyl, das seinerseits durch ein oder mehrere NR^5 -Gruppen, wobei R^5 die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, unterbrochen und/oder durch ein oder mehrere NR^6R^7 -Gruppen substituiert sein kann, wobei R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, steht;

oder A für einen Rest der Formel steht:



worin

o, q und s unabhängig voneinander für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 stehen, p und r unabhängig voneinander für 1 oder 2 stehen und t für 0, 1 oder 2 steht,

wobei die cycloaliphatischen Reste auch durch 1, 2 oder 3 Alkylreste substituiert sein können und R^1 , R^2 und R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H, Hydroxyalkyl, Alkyl oder Cycloalkyl stehen.

10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die außerdem mindestens einen Amin- oder Amidvernetzer mit mindestens zwei Hydroxygruppen enthält.

11. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die zusätzlich mindestens einen Reaktionsbeschleuniger enthält.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, wobei der Reaktionsbeschleuniger ausgewählt ist unter phosphorhaltigen Verbindungen, bevorzugt hypophosphorige Säure und deren Alkali- und Erdalkalisalzen.

13. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Oberflächenspannung höchstens 55 mN/m beträgt.

14. Carboxylgruppen enthaltendes Copolymerisat, wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definiert.

15. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei man

- wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäure oder ein Derivat davon und/oder wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäure oder ein Derivat davon mit mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen Amin in einer Veresterungsreaktion umsetzt,
- das/die Umsetzungsprodukt(e) aus Schritt i) mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäure und/oder deren Anhydriden und gegebenenfalls mindestens einem weiteren Monomer zu einem Carboxylgruppen enthaltenden Copolymerisat umsetzt, und
- das Copolymerisat aus Schritt ii) mit mindestens einem höherfunktionellen β -Hydroxyalkylamin, gegebenenfalls mindestens einem Tensid und gegebenenfalls weiteren Zusätzen mischt.

DE 199 49 591 A 1

16. Gebundenes Substrat, erhältlich durch Behandeln eines Substrats mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 und anschließende Härtung.
17. Substrat nach Anspruch 16 in Form eines Formkörpers.
18. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 als Bindemittel für Substrate, bevorzugt Formkörper, besonders bevorzugt für Formkörper aus faserigen oder körnigen Materialien, die insbesondere ausgewählt sind unter Holzschnitzeln, Holzfasern, Textilfasern, Glasfasern, Mineralfasern, Naturfasern, Korkschnitzeln und Sand. 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65